

**Tools:** Citation Link | Add to Work File: **Create new Wor**

 Email

>> [View Certificate of Correction](#) for this publication

Applicati n Number	Filed	Patent	Pub. Date	Title

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



5583-1-PCT-PCT  
= VS 6,403,109

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A61K 7/46</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/33804</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 15 juin 2000 (15.06.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/IB99/01948 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 6 décembre 1999 (06.12.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 2437/98 8 décembre 1998 (08.12.98) CH  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> FIRMENICH S.A. [CH/CH]; 1, route des Jeunes, Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).  <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> STORA, Thierry [FR/FR]; 77, place de la Mairie, F-01630 Serigny (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> SALVATERRA-GARCIA, Maria de Lurdes; Firmenich S.A., Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).		<b>(81) Etats désignés:</b> BR, CA, CN, IN, JP, MX, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> TRANSPARENT PERFUME COMPOSITION <b>(54) Titre:</b> COMPOSITION PARFUMANTE TRANSPARENTE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a transparent perfume composition substantially free of volatile organic solvents and in the form of an oil-in-water emulsion. The oil phase contains perfume ingredients, and the difference between the refractive indices of the oil phase and the aqueous phase is less than 0.003. This is achieved by adding agents with certain refractive indices to each of said phases.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>On décrit une composition parfumante transparente qui est essentiellement exempte de solvants organiques volatiles et qui est sous forme d'une émulsion huile-dans-eau. La phase huileuse contient les ingrédients parfumants, et la différence entre les indices de réfraction de la phase huileuse et de la phase aqueuse est inférieure à 0,003. Ceci est atteint par l'adjonction des agents ayant certains indices de réfraction à chacune de ces deux phases.</p>		

THIS PAGE RI ANK (PCTO)

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## Composition parfumante transparente

### Domaine technique

5

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne, plus particulièrement, un parfum, une eau de toilette ou une eau de Cologne transparents et essentiellement dépourvus de solvants volatiles organiques courants.

### 10 Technique antérieure

Dans la préparation des parfums, eaux de toilette et eaux de Cologne l'utilisation d'éthanol en tant que solvant est encore très répandue. L'éthanol permet de bien solubiliser les ingrédients parfumants auxquels le parfumeur a eu recours. On arrive ainsi facilement à incorporer chaque ingrédient à la concentration souhaitée et à obtenir une solution transparente. Pour de telles raisons, la plupart des parfums et eaux de toilette que l'on trouve sur le marché contiennent encore de l'éthanol, généralement entre 50 et 95% par volume.

Actuellement, on assiste à une préférence du consommateur pour des parfums sans alcool, ou avec un contenu réduit en alcool. Ainsi, on cherche à remplacer l'éthanol dans les produits susmentionnés.

Il serait souhaitable de remplacer l'éthanol par de l'eau, ou par un solvant organique qui ne laisse pas de résidus importants sur la peau, ou encore par un mélange de l'un ou plusieurs de ces solvants avec de l'eau.

Cependant, dans ce contexte, l'utilisation de l'eau ou d'un mélange de celle-ci avec un solvant organique non volatile conduit à des problèmes de solubilité des ingrédients parfumants, ces composés étant hydrophobes, dans la phase aqueuse. Bien que l'on connaisse des émulsions de type huile-dans-eau de ces ingrédients, ces émulsions ne sont en général pas transparentes.

Par ailleurs, on connaît de l'art antérieur des compositions parfumantes transparentes sous forme de microémulsions contenant des quantités importantes d'agents tensioactifs. Dans ces microémulsions, le parfum (la phase huileuse) se trouve

sous forme de gouttes d'une taille d'environ 5-50 nm dispersées dans l'eau, et grâce à la petite taille de ces gouttes, le mélange, c'est-à-dire la microémulsion, est transparent. Cependant, une quantité importante d'agents tensioactifs par rapport à la quantité d'ingrédients parfumants à incorporer n'est pas souhaitable, et limite de façon  
5 considérable la quantité de parfum que l'on peut incorporer dans le mélange.

On connaît également un autre type de compositions transparentes, à savoir les nanoémulsions, qui sont caractérisées par une taille moyenne des gouttes de la phase huileuse inférieure à 30-75 nm environ. Cette taille est suffisamment petite pour que l'émulsion soit translucide ou partiellement transparente. Bien que ces émulsions  
10 aient l'avantage de comprendre de moins grandes quantités d'agents tensioactifs, elles présentent, néanmoins l'inconvénient d'un procédé de préparation souvent difficile et délicat. De telles émulsions font par exemple l'objet de la demande EP 728 460. Plus précisément, on décrit dans ce document une nanoémulsion huile-dans-eau "transparente" dans laquelle on ajoute un lipide amphiphile, non ionique et liquide, à  
15 une température inférieure à 45°C afin d'obtenir l'émulsion souhaitée. Ce lipide est utilisé dans des proportions allant de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de la phase lipidique. En tant que phase huileuse, la demande de brevet décrit l'utilisation, entre autres, d'huiles essentielles d'origine naturelle et synthétique. Les émulsions décrites dans ce brevet sont utilisées dans des compositions cosmétiques en raison de  
20 leurs propriétés de pénétration lors d'une application sur la peau.

Enfin, une émulsion "classique", dans laquelle la taille moyenne des gouttes dispersées est de plus de 100 nm, est décrite dans le brevet US 5,798,111. Ce brevet a pour objet une émulsion cosmétique à haute viscosité et plus particulièrement un gel semi-solide, transparent, comprenant de 10 à 97% en poids d'une phase aqueuse  
25 contenant du 2-méthyl-1,3-propanediol, et de 2 à 90% en poids d'une phase huileuse qui comprend une huile de silicone. Les gels de ce type ont une turbidité optique inférieure à 50 NTU à 21°C. En sus des composés cités ci-dessus, ces compositions cosmétiques peuvent contenir des agents tensioactifs non ioniques. Les compositions décrites dans ce document sont trop visqueuses pour être utilisées dans des  
30 compositions parfumantes telles que des parfums, eaux de toilette ou eaux de Cologne.

### Exposé de l'invention

La présente invention a pour but de résoudre les différents problèmes rencontrés dans l'art antérieur au moyen d'une composition parfumante essentiellement  
5 dépourvue de solvants organiques volatiles ou VOC définis par l'E.P.A. (Environmental Protection Agency), en particulier une composition dépourvue d'éthanol, et transparente. On entend ici par composition parfumante, une composition peu visqueuse dans laquelle un ou plusieurs ingrédients parfumants sont totalement solubilisés et qui, contrairement à une composition cosmétique, n'a pas pour but de  
10 pénétrer la peau lors de son application. L'invention a donc pour objet une composition parfumante sous forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, l'huile contenant au moins un ingrédient parfumant, ladite émulsion comprenant de 5 à 50% en poids d'une phase dispersée et de 95 à 50% en poids d'une phase continue, la différence entre les indices de réfraction  $n$  de ladite phase dispersée et de ladite phase  
15 continue étant inférieure ou égale à environ 0,003, de préférence inférieure ou égale à environ 0,001.

Selon un mode préféré d'exécution, la viscosité de la composition parfumante selon l'invention est inférieure à 10 Pa.s, indépendamment de la nature de l'émulsion.

20 Dans le cas d'une émulsion huile-dans-eau, la phase continue est formée par l'eau (phase aqueuse) et la phase dispersée est formée par l'huile (phase huileuse). A l'inverse, s'il s'agit d'une émulsion eau-dans-huile, aussi connue sous le nom d'émulsion inverse, la phase continue est formée par l'huile dans laquelle l'eau est dispersée, formant ainsi la phase dispersée.

25 Les ingrédients parfumants se trouvent dissous dans l'huile, en raison de leur caractère hydrophobe.

Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, la composition parfumante se présente sous forme d'un parfum, d'une eau de toilette ou d'une eau de Cologne.

30 Les compositions parfumantes de l'invention sont obtenues en ajoutant à une émulsion certains ingrédients qui agissent sur les deux phases qui la constituent.

Les ingrédients que l'on ajoute à la composition de l'invention et qui sont

spécifiés ci-après ont pour effet de modifier l'indice de réfraction des deux phases, de façon à former une émulsion transparente. Nous avons en effet pu constater que les émulsions transparentes de l'invention peuvent être obtenues lorsque la différence entre les indices de réfraction de la phase dispersée et de la phase continue ne dépasse pas environ 0,003. De préférence, cette différence est inférieure ou égale à environ 0,001.

La transparence des émulsions de l'invention est caractérisée par une transmission mesurée à 600 nm (cellule de 1 cm d'épaisseur), typiquement supérieure à 60% et pour beaucoup d'émulsions, supérieure à 80%.

Il convient de noter ici que l'indice de réfraction  $n$  de l'eau est de 1,33, et que les compositions parfumantes typiquement utilisées présentent un indice  $n$  généralement compris entre 1,45 et 1,55. L'adjonction de certains ingrédients permet de rapprocher les indices de réfraction respectifs de chacune des 2 phases jusqu'à ce que leur différence soit dans la plage définie ci-dessus.

Nous avons constaté que, dans le contexte de l'invention, on peut utiliser un certain nombre d'agents capables d'agir sur les deux phases de façon souhaitée et dont le choix dépend de critères individuels pouvant être établis pour chaque composition. Les agents susmentionnés seront ainsi sélectionnés en fonction de leur compatibilité avec la nature du parfum, leur compatibilité avec la peau, le toucher désiré du parfum transparent après application sur la peau, et l'inertie chimique de ces agents vis-à-vis des ingrédients parfumants. En outre, l'agent qui sera utilisé dans le but d'agir sur la phase aqueuse doit bien entendu être soluble dans celle-ci, de même que l'agent utilisé pour agir sur la phase huileuse doit être soluble dans l'huile.

On peut alors utiliser n'importe quel agent qui répond à un ou plusieurs des critères importants pour une composition parfumante donnée, dans la mesure où cet agent est capable de rehausser l'indice de réfraction  $n$  de la phase aqueuse et de baisser l'indice de réfraction  $n$  de la phase huileuse, de façon à ce que la différence entre ces deux indices de réfraction soit comprise dans la gamme mentionnée auparavant, à savoir qu'elle soit inférieure ou égale à environ 0,003.

L'agent utilisé peut aussi bien être liquide que solide.

Lorsque l'agent est liquide, nous avons utilisé, à titre préférentiel, un agent dont l'indice de réfraction  $n$  est supérieur ou égal à environ 1,40, les valeurs de  $n$  les plus appropriées étant celles supérieures ou égales à environ 1,43, dans le cas où ledit



agent agit sur la phase aqueuse. En revanche, si l'agent agit sur la phase huileuse, son indice de réfraction  $n$  sera de préférence inférieur ou égal à environ 1,43, un indice  $n$  inférieur ou égal à environ 1,40 étant préféré.

Si l'on choisit d'ajouter un agent solide à une composition parfumante de l'invention, il est clair que ledit solide doit se dissoudre dans la phase huileuse ou la phase aqueuse de façon à baisser, respectivement relever, l'indice de réfraction de la phase sur laquelle il agira. Dans le contexte de la présente invention, le choix de cet agent solide sera alors aussi fonction de sa capacité à se dissoudre complètement dans la phase sur laquelle il agira et à changer de façon appropriée l'indice de réfraction de celle-ci.

Selon la présente invention, on préfère utiliser, en tant qu'agent agissant sur la phase aqueuse, au moins un composé choisi parmi l'urée, un diol, un triol ou un polyol de nature mono-, poly- ou oligomérique, ou des dérivés de ceux-ci. Des exemples de diols ou triols monomériques incluent l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentylglycol, le triméthylol-propane et le glycérol. Des exemples de diols, triols ou polyols oligo- ou polymériques incluent le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, les polyéthylèneglycols ayant une longueur de chaîne variée. Parmi les dérivés des alcools di-, tri- ou polyfonctionnels, on peut citer par exemple le produit commercialisé sous le nom de Lubrajel<sup>®</sup> (origine : United Guardian Inc., Hauppauge, NY, USA, distribué par Sederma, Le Perrey en Yvelines, France) contenant des polyméthacrylates de glycéryle stabilisés avec du propylène glycol.

En tant qu'agent agissant sur la phase huileuse, c'est-à-dire sur la phase dans laquelle se trouvent les ingrédients parfumants d'une composition donnée, on préfère ajouter un fluide silicone volatil. On entend ici par fluide silicone volatil, un fluide ayant une tension de vapeur à température ambiante supérieure ou égale à celle de l'éthanol. Des exemples non limitatifs de fluides silicone pouvant être utilisés selon la présente invention incluent des polydiméthylsiloxanes linéaires ou cycliques ayant 2 à 10 atomes de silicium, de préférence de 4 à 6 atomes de silicium, tels que, par exemple, le décaméthyl tétrasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopenta-siloxane ou le dodécaméthyl-cyclohexasiloxane, ou tout

mélange de ces composés. Des silicones de ce type portent des désignations CTFA telles que diméthicone (en cas de siloxanes linéaires) et cyclométhicone (en cas de siloxanes cycliques). Ces fluides sont commercialisés par de nombreuses entreprises, par exemple : Dow Corning : Fluids DC 244, 245, 246, 344 EU, 345 EU (mélange de cyclométhicones) ou Fluid DC 200 (hexaméthylidisiloxane); General Electric Silicones : SF 1173, 1202, 1204 (mélange de cyclométhicones), SF 1214 (mélange de cyclométhicones et diméthicones) ou SF 96 (mélange de diméthicones); Wacker Silicones : Siloxane F 222, 223, 250, 251 (mélange de cyclométhicones), Siloxane F 221, Silicone Fluid SF 96, SWS 101 (mélange de diméthicones); Chemische Fabrik Th. Goldschmidt AG : Abil® K4, B 8839 (mélange de cyclométhicones), Abil® 10-10000 (mélange de diméthicones); Witco : L 7087 (diméthicone copolyol méthyl éther), L 7607 (diméthicone copolyol).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le Fluid DC 345 EU, qui est un mélange composé d'environ 3 parties de décaméthylcyclopentasiloxane, environ 1 partie de docécaméthylcyclohexasiloxane et de faibles quantités d'octaméthylcyclo-tétrasiloxane.

Les silicones cités auparavant, bien qu'étant volatiles, ne font pas partie des substances classées dans le groupe des solvants organiques volatiles (VOC selon l'E.P.A.) et sont aussi de ce fait avantageusement utilisés dans la présente invention.

D'autres substances ajoutées à la phase huileuse, ont donné de bons résultats. On peut citer notamment des paraffines légères, telles que l'heptane, ou encore les fractions d'isoparaffine commercialisées sous le nom de Isopar®, par exemple Isopar® C ou Isopar® M par la compagnie Esso.

Une autre classe de substances que l'on peut utiliser avantageusement selon l'invention est constituée par des paraffines fluorées et perfluorées de nature oligomérique et polymérique qui sont d'un usage courant.

Il est clair que l'on peut également ajouter à la composition une moindre quantité d'un alcool inférieur comme l'éthanol ou l'isopropanol à la phase huileuse, c'est-à-dire au parfum, ou en utilisant un parfum qui est au moins partiellement dissous dans un alcool inférieur, ce qui permet également d'obtenir une émulsion transparente telle que souhaitée selon la présente invention. Cependant, les substances citées étant classées comme solvants organiques volatiles, leur utilisation est moins

avantageuse.

L'indice de réfraction  $n$  d'une composition parfumante finie selon l'invention a une valeur comprise entre 1,40 et 1,44 environ.

Les émulsions de l'invention peuvent contenir de 5 à 50% en poids, de  
5 préférence de 10 à 35% en poids, de phase dispersée et de 95 à 50% en poids, de  
préférence de 90 à 65% en poids, de phase continue. Ces valeurs sont relatives au  
poids total de l'émulsion, et sont indépendantes du fait que les compositions de  
l'invention se trouvent sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

La phase huileuse, quant à elle, comprend de 15 à 60%, de préférence de  
10 20 à 50% de son poids en ingrédients parfumants.

La phase aqueuse comprend de 20 à 65% de son poids en eau.

Les émulsions de l'invention contenant les ingrédients spécifiés plus haut  
peuvent présenter telles quelles une stabilité suffisante lors du stockage. C'est le cas en  
particulier lorsqu'un ou plusieurs des agents qui sont ajoutés dans le but d'agir sur  
15 l'indice de réfraction de l'une ou l'autre phase sont capables de stabiliser l'émulsion en  
raison de leurs propriétés tensioactives.

Le cas échéant, on ajoute encore à la composition de l'invention au moins  
un agent tensioactif approprié afin d'obtenir une émulsion stable. Cet agent tensioactif  
sera utilisé dans des proportions allant de 0 à 8%, de préférence de 0,1 à 5% en poids,  
20 par rapport au poids total de l'émulsion. Les meilleurs résultats ont été obtenus en  
utilisant de 2 à 5% en poids d'agent tensioactif.

Des agents tensioactifs de nature variée peuvent être utilisés dans le  
contexte de l'invention. On peut citer les agents tensioactifs non-ioniques, cationiques,  
anioniques, amphotériques et les phospholipides, qui se prêtent tous à une utilisation  
25 selon la présente invention. On utilise de préférence un agent tensioactif non ionique  
ou un mélange de 2 tensioactifs non ioniques. En tant qu'exemple non limitatif, on  
peut citer le nonylphénol éthoxylé comportant 9 à 10 unités d'éthylène glycol (en vente  
sous le nom de Triton® N-101 ; origine : Fluka, Suisse) ou l'undécanol éthoxylé  
comportant 8 unités d'éthylène glycol (en vente sous le nom de Imbentin® 080 ;  
30 origine : Kolb AG, Suisse). D'autres exemples incluent les tensioactifs connus sous le  
nom de Tween® (origine : ICI, Angleterre), tels que Tween® 20 [polyoxyéthylène (20)  
sorbitan monolaurate]. Tween® 40 [polyoxy-éthylène (20) sorbitan monopalmitate].

Tween<sup>®</sup> 60 [polyoxyéthylène (20) sorbitan monostéarate] et le Tween<sup>®</sup> 80 [polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate], et les tensioactifs vendus sous le nom de Span<sup>®</sup> (origine : ICI, Angleterre), dont il convient de citer le Span<sup>®</sup> 20 (sorbitan monolaurate), le Span<sup>®</sup> 40 (sorbitan monopalmitate), le Span<sup>®</sup> 60 (sorbitan monostéarate) et le Span<sup>®</sup> 80 (sorbitan monooléate). On peut encore citer le Cremophor<sup>®</sup> RH40 et RH60 (origine : BASF AG, Allemagne, qui sont des huiles de ricin hydrogénées et éthoxylées), le Genapol<sup>®</sup> (origine : Hoechst AG, Allemagne, un (alcool polyglycol éther) laurylsulfate de sodium), le tensioactif connu sous le nom de Poloxamer<sup>®</sup> 407 (un copolymère dibloc d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aussi vendu sous les noms de Pluronic<sup>®</sup> F127 et Pluracare<sup>®</sup> F127, origine : BASF AG, Allemagne); le Tetronic<sup>®</sup> (origine : BASF AG, Allemagne); le DC 3225 C, le DC 5200, le DC 193 (origine : Dow Corning, USA); Abil<sup>®</sup> Em 97 (origine : Goldschmidt).

Les ingrédients parfumants pouvant être utilisés selon l'invention sont tous des ingrédients d'usage courant dans la parfumerie. Leur nature n'appelle pas une description plus détaillée ici, qui ne saurait d'ailleurs être exhaustive, l'homme de l'art étant à même de les choisir de par ses connaissances générales et en fonction de l'effet olfactif recherché. Ces ingrédients parfumants appartiennent à des classes chimiques aussi variées que les alcools, aldéhydes, cétones, esters, éthers, acétates, nitriles, hydrocarbures terpéniques, composés hétérocycliques azotés ou soufrés, ainsi que des huiles essentielles d'origine naturelle ou synthétique. Beaucoup de ces ingrédients sont d'ailleurs répertoriés dans des textes de référence tels que le livre de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA, ou ses versions plus récentes, ou dans d'autres ouvrages de nature similaire.

Les émulsions de l'invention peuvent être aisément préparées par des méthodes de mélange et homogénéisation conventionnelles qui n'appellent pas ici une description plus détaillée.

Selon la présente invention, on crée des émulsions ayant une taille moyenne de goutte supérieure à 200 nm.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants non limitatifs, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés Celsius, les proportions des composés sont données en % en poids, et les abréviations ont le sens

usuel dans l'art.

### Manières de réaliser l'invention

5

#### Exemples 1 et 2

#### Préparation de compositions parfumantes transparentes sous forme d'émulsions huile- dans-eau

10

Les émulsions de type huile-dans-eau contenant des bases parfumantes ont été préparées à partir des ingrédients spécifiés ci-dessous, par des méthodes courantes dans l'art.

15

#### **Exemple 1**

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Base parfumante *	10,05
	Silicone DC <sup>®</sup> 345 <sup>1)</sup>	24,93
20	Perfluorodécane	2,23
	Eau (pH 7)	21,35
	1,2-Butanediol	36,43
	Tetronic <sup>®</sup> 704 <sup>2)</sup>	2,50
	Abil <sup>®</sup> Em 97 <sup>3)</sup>	<u>2,50</u>
25	Total	100,00

1) origine : Dow Corning

2) origine : BASF AG

3) origine : Goldschmidt

30

\* La base parfumante a été obtenue par mélange des ingrédients suivants :

<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
Acétate de citronellyle	3

	Acétate de géranyle	9
	Acétate de linalyle	276
	Aldéhyde C10 à 10% *	3
	Aldehyde C12 à 10% *	12
5	Anthranilate de méthyle	16
	Essence de bergamote	226
	Cetalox <sup>® 1)</sup>	5
	Essence de citron	318
	Dihydromyrcénol <sup>2)</sup>	60
10	Dipropylène glycol	20
	Elemi <sup>3)</sup> à 10% *	20
	Fleuria 41063 B <sup>4)</sup>	3
	Ethyl linalol	66
	3-(4-Méthoxyphényl)-2-méthylpropanal <sup>4)</sup> à 10% *	30
15	Géraniol	6
	Habanolide <sup>® 5)</sup> à 50% *	130
	Hedione <sup>® 6)</sup>	215
	Hedione <sup>® HC 7)</sup>	72
	Indol à 10% **	12
20	Iso E super <sup>8)</sup>	85
	Essence de lavandin grosso	26
	Liffarome <sup>® 9)</sup> à 1% *	20
	Linalol	40
	Essence de mandarine sfuma	5
25	Essence de menthe crépue à 10% *	30
	Essence de Néroli bigarade	130
	Essence d'orange Portugal Floride	80
	Phénéthylol	9
	Essence de petitgrain	63
30	Pipol	5
	Essence de romarin	16

Terpinéol	9
Essence de violette	50
Zestover <sup>10)</sup> à 1% *	<u>30</u>
Total	2100

5

\* dans le dipropylène glycol (DIPG)

\*\* dans la triéthanolamine

1) 8,12-époxy-13,14,15,16-tétranorlabdane

2) origine : International Flavors and Fragrances, USA

10 3) 5-allyl-1,2,3-trimethoxybenzène ; origine : Calchauvet, Grasse, France

4) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

5) pentadécénolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

6) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

7) dihydrojasmonate de méthyle à haute teneur en isomère *cis* ; origine :

15 Firmenich SA, Genève, Suisse

8) 1-(octahydro-2,3,8,8-tétraméthyl-2-naphtalényl)-1-éthanone ;  
origine : International Flavors and Fragrances, USA9) carbonate de 3-hexenyle méthyle ; origine : International Flavors and Fragrances,  
USA

20 10) 9-décen-1-ol ; origine : International Flavors and Fragrances, USA

L'indice de réfraction de chacune des deux phases de la composition a été mesuré à température ambiante, une fois la phase aqueuse et la phase huileuse en contact et avant d'ajouter l'agent tensioactif. L'indice de réfraction *n* de la phase aqueuse était de

25 1,4098 et celui de la phase huileuse de 1,4112, donnant ainsi une émulsion transparente. La transmission de l'émulsion, mesurée à une longueur d'onde de 600 nm dans une cellule de 1 cm d'épaisseur, est de 91,5%.

## Exemple 2

30

<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
Base parfumante *	10,29
Silicone DC * 345 <sup>1)</sup>	23,22

	Perfluorodécane	2,14
	Eau (pH 7)	22,29
	1,2-Butanediol	38,06
	DC 193 <sup>2)</sup>	2,00
5	DC 3225C <sup>2)</sup>	<u>2,00</u>
	Total	100,00

1) voir exemple 1

2) origine : Dow Corning

10

\* La base parfumante a été obtenue par mélange des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Acétate de benzyle	250
15	Acétate de pipol	70
	Acétate de styrallyle	230
	Aldéhyde phénylacétique	10
	Ambrettolide <sup>® 1)</sup>	10
	Astroton	300
20	Essence de bergamote	1160
	$\beta$ -Ionone	550
	Essence de cassis	150
	Cetalox <sup>® 2)</sup> à 50% *	60
	Essence de citron	850
25	Citronellol	210
	Damascénone	20
	4-Décanolide	20
	Dihydromyrcénol <sup>3)</sup>	440
	Dipropylène glycol	20
30	Ethyl linalol	720
	7-Méthyl-2H.4H-1,5-benzodioxépin-3-one <sup>4)</sup>	100
	Floralozone <sup>® 5)</sup>	50



	3-(4-Méthoxyphényl)-2-méthylpropanal <sup>4)</sup>	170
	Fructose <sup>® 6)</sup>	100
	Galbex <sup>® 4)</sup>	50
	$\gamma$ -Damascone	5
5	Essence de géranium	30
	Essence de pamplemousse	100
	Habanolide <sup>® 7)</sup>	1120
	Hedione <sup>® 8)</sup>	2890
	Hedione <sup>®</sup> HC <sup>9)</sup>	950
10	Heliopropanal <sup>10)</sup>	400
	Indol	35
	Iso E Super <sup>11)</sup>	380
	Essence de lavandin grosso	40
	Liffarome <sup>® 12)</sup>	1
15	Lilial <sup>® 13)</sup>	1050
	Lyrat <sup>® 14)</sup>	430
	Essence de mandarine sfuma	270
	Melonal <sup>15)</sup>	3
	Essence de menthe crépue	20
20	Peony 434017 <sup>4)</sup>	60
	Peony white HS 100001 <sup>4)</sup>	200
	Phénéthylol	80
	Phénylhexanol	50
	Pipol	20
25	Essence d'orange	500
	Rosalva <sup>16)</sup>	4
	Salicylate de benzyle	400
	Salicylate de pipol	400
	BHT <sup>17)</sup> à 10% **	200
30	Zestover <sup>18)</sup>	<u>22</u>
	Total	15200

\* dans le 2-(2-éthoxyéthoxy)-1-éthanol

\*\* dans le dipropylène glycol

- 1) origine : Givaudan-Roure SA, Vernier, Suisse
- 5 2) 8,12-époxy-13,14,15,16-tétranorlabdane ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 3) origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 4) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 5) 3-(4-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal + 3-(2-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal ; origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 10 6) 2-méthyl-1,3-dioxalane-2-acétate d'éthyle ; origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 7) pentadécénolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 8) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 9) dihydrojasmonate de méthyle à haute teneur en isomère cis ; origine :  
15 Firmenich SA, Genève, Suisse
- 10) 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-méthylpropanal ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 11) 1-(octahydro-2,3,8,8-tétraméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone ; origine :  
International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 20 12) carbonate de 3-hexényle-méthyle ; origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 13) 3-(4-tert-butylphényl)-2-méthylpropanal ; origine : Givaudan-Roure SA, Vernier, Suisse
- 14) 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde + 3-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde ; origine : International Flavors and  
25 Fragrances Inc., USA
- 15) 2,6-diméthyl-5-heptanal ; origine : Givaudan-Roure SA, Vernier, Suisse
- 16) 9-decen-1-ol ; origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 17) 2,6-di-tert-butyl-4-hydroxytoluène
- 30 18) 2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

L'indice de réfraction de chacune des deux phases a été mesuré à température ambiante, une fois la phase aqueuse et la phase huileuse en contact et avant d'ajouter l'agent tensioactif. L'indice de réfraction  $n$  de la phase aqueuse était de 1,4109 et celui de la phase huileuse de 1,4132, donnant ainsi une émulsion transparente. La transmission de l'émulsion, mesurée dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, est de 98,2%.

### Exemples 3 et 4

10

#### Préparation de compositions parfumantes transparentes sous forme d'émulsions eau-dans-huile

Les émulsions de type eau-dans-huile contenant des bases parfumantes ont été préparées à partir des ingrédients spécifiés ci-dessous, par des méthodes courantes dans l'art.

#### **Exemple 3**

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Base parfumante *	10,20
	Silicone DC <sup>®</sup> 345 <sup>1)</sup>	55,12
	Perfluorodécane	4,17
	Eau (pH 7)	11,55
25	1,2-Butanediol	16,96
	Abil <sup>®</sup> EM 97 <sup>2)</sup>	<u>2,00</u>
	Total	100,00

1) voir exemple 1

30 2) origine : Glodschmidt

\* voir exemple 1

L'indice de réfraction de chacune des deux phases a été mesuré à température ambiante, une fois la phase aqueuse et la phase huileuse en contact et avant d'ajouter l'agent tensioactif. L'indice de réfraction n de la phase aqueuse était de 1,4050 et celui de la phase huileuse de 1,4070, donnant ainsi une émulsion transparente. La transmission de l'émulsion, mesurée dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, est de 65,4%.

#### Exemple 4

10	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Base parfumante *	10,20
	Silicone DC ® 345 <sup>1)</sup>	55,12
	Perfluorodécane	4,17
	Eau (pH 7)	11,55
15	1,2-Butanediol	16,96
	Abil ® Em 97 <sup>2)</sup>	<u>2,00</u>
	Total	100,00

1) voir exemple 1

20 2) voir exemple 3

\* voir exemple 2

L'indice de réfraction de chacune des deux phases a été mesuré à température ambiante, une fois la phase aqueuse et la phase huileuse en contact et avant d'ajouter l'agent tensioactif. L'indice de réfraction n de la phase aqueuse était de 1,4075 et celui de la phase huileuse de 1,4068, donnant ainsi une émulsion transparente. La transmission de l'émulsion, mesurée dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, est de 58,8%.

30 En mélangeant les ingrédients spécifiés ci-dessus, on a obtenu une composition parfumante sous forme d'une émulsion du type eau-dans-huile stable.

### Revendications

1. Composition parfumante sous forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, l'huile contenant au moins un ingrédient parfumant, ladite composition  
5 comprenant de 5 à 50% en poids d'une phase dispersée et de 95 à 50% en poids d'une phase continue, la différence entre les indices de réfraction  $n$  de ladite phase dispersée et de ladite phase continue étant inférieure ou égale à 0,003, de préférence inférieure ou égale à 0,001.

2. Composition parfumante selon la revendication 1, caractérisée en ce que la  
10 viscosité de l'émulsion est inférieure à 10 Pa.s.

3. Composition parfumante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la différence entre les indices de réfraction est atteinte par l'action d'un agent susceptible de changer l'indice de réfraction de l'une ou l'autre desdites phases.

4. Composition parfumante selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en  
15 ce que l'agent agissant sur la phase huileuse est un agent liquide ayant un indice de réfraction  $n$  inférieur ou égal à environ 1,43 et l'agent agissant sur la phase aqueuse est un agent liquide ayant un indice de réfraction  $n$  supérieur ou égal à environ 1,40.

5. Composition parfumante selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'indice de réfraction de l'agent liquide agissant sur la phase huileuse est inférieur ou  
20 égal à environ 1,40 et l'indice de réfraction de l'agent liquide agissant sur la phase aqueuse est supérieur ou égal à environ 1,43.

6. Composition parfumante selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit agent agissant sur la phase huileuse est choisi parmi les silicones volatiles ayant une tension de vapeur supérieure ou égale à celle de l'éthanol, une  
25 paraffine ou une paraffine fluorée ou perfluorée.

7. Composition parfumante selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite silicone volatile est un polydiméthylsiloxane linéaire ou cyclique ayant 2 à 10 atomes de silicium.

8. Composition parfumante selon la revendication 6, caractérisée en ce que  
30 ladite silicone est l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopenta-siloxane ou le dodécaméthylcyclohexasiloxane.

9. Composition parfumante selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit agent agissant sur la phase aqueuse est choisi parmi les diols, triols ou polyols de nature mono-, oligo- ou polymérique ou un dérivé de ceux-ci, ou l'urée.

10. Composition parfumante selon la revendication 9, caractérisée en ce que  
5 ledit diol, triol ou polyol est l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le glycérol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, un polyéthylèneglycol ayant une longueur de chaîne variée, ou un polyméthacrylate de glycérile.

10 11. Composition parfumante selon la revendication 10, caractérisée en ce que le diol est le 1,2-butanediol.

12. Composition parfumante selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 8% en poids d'un agent tensioactif.

15 13. Composition parfumante selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est présent dans une quantité de 0,1 à 5% en poids.

14. Composition parfumante selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que ledit agent tensioactif est non-ionique.

15. Composition parfumante selon l'une des revendications 1 à 14, sous forme d'un parfum, d'une eau de toilette ou d'une eau de Cologne.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 99/01948

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 618 351 A (MERO ROUSSELOT SATIA) 27 January 1989 (1989-01-27) page 1, line 1 -page 2, line 35; claims 1-7; examples 1-5	1-15
Y	GB 2 283 914 A (GENERAL ELECTRIC) 24 May 1995 (1995-05-24) the whole document	1-15
Y	US 5 534 246 A (C.A. HERB ET AL.) 9 July 1996 (1996-07-09) the whole document	1-15
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2000

Date of mailing of the international search report

27/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1999-161036 XP002133373 & JP 11 018709 A (FUJI SEIYU), 26 January 1999 (1999-01-26) abstract  ————	1-15



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/01948

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2618351	A	27-01-1989	NONE	
GB 2283914	A	24-05-1995	US 5456906 A DE 4440499 A FR 2712491 A JP 7252122 A	10-10-1995 18-05-1995 24-05-1995 03-10-1995
US 5534246	A	09-07-1996	AU 709578 B AU 3631495 A CA 2198227 A EP 0778766 A NZ 293788 A WO 9606594 A ZA 9507233 A	02-09-1999 22-03-1996 07-03-1996 18-06-1997 25-02-1999 07-03-1996 07-05-1996
JP 11018709	A	26-01-1999	NONE	

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 618 351 A (MERO ROUSSELOT SATIA) 27 janvier 1989 (1989-01-27) page 1, ligne 1 -page 2, ligne 35; revendications 1-7; exemples 1-5	1-15
Y	GB 2 283 914 A (GENERAL ELECTRIC) 24 mai 1995 (1995-05-24) le document en entier	1-15
Y	US 5 534 246 A (C.A. HERB ET AL.) 9 juillet 1996 (1996-07-09) le document en entier	1-15
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Willekens, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. e Internationale No

PCT/IB 99/01948

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	<p>           DATABASE WPI            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 1999-161036            XP002133373            &amp; JP 11 018709 A (FUJI SEIYU),            26 janvier 1999 (1999-01-26)            abrégé         </p>	1-15

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le internationale No

PCT/IB 99/01948

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille d brevet(s)	Date d publication
FR 2618351 A	27-01-1989	AUCUN	
GB 2283914 A	24-05-1995	US 5456906 A DE 4440499 A FR 2712491 A JP 7252122 A	10-10-1995 18-05-1995 24-05-1995 03-10-1995
US 5534246 A	09-07-1996	AU 709578 B AU 3631495 A CA 2198227 A EP 0778766 A NZ 293788 A WO 9606594 A ZA 9507233 A	02-09-1999 22-03-1996 07-03-1996 18-06-1997 25-02-1999 07-03-1996 07-05-1996
JP 11018709 A	26-01-1999	AUCUN	